

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

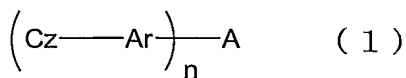
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/092857 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 209/86, (74) 代理人: 菅原 一郎 (SUGAHARA, Ichiro); 〒2150003 神奈川県川崎市麻生区高石四丁目 1 5 番 1 号 エーデルワイス百合ヶ丘 5 0 4 号 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006417
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-091550 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP  
特願2004-092362 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2 Kanagawa (JP). 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三木 鉄蔵 (MIKI, Tetsuzo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番地 Ibaraki (JP). 谷口 彬雄 (TANIGUCHI, Yoshio) [JP/JP]; 〒3860018 長野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号 Nagano (JP). 市川 結 (ICHIKAWA, Musubu) [JP/JP]; 〒3860018 長野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号 Nagano (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBAZOLE DERIVATIVE CONTAINING FLUORENE GROUP AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体および有機電界発光素子



of 1 to 4.) This compound is stable in a thin film state and is useful as a host compound in a luminescent layer of an organic electroluminescent element or as a hole-transporting material. When this compound is used to produce an organic electroluminescent element, the luminescent efficiency and durability of conventional organic electroluminescent elements can be greatly improved.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (1) で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体、及び該化合物を含有する有機電界発光素子を提供する。(式中、Cz は置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、A は置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。) 本発明によれば、薄膜状態が安定で、有機電界発光素子の発光層のホスト化合物、あるいは正孔輸送材料として有用な化合物が提供される。また、該化合物を用いて有機電界発光素子を作製することにより、従来の有機電界発光素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができる。

WO 2005/092857 A1

## 明 細 書

フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体および有機電界発光素子

## 5 技術分野

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機電界発光素子に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくはフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体と、該化合物を用いた有機電界発光素子に関するものである。

10

## 背景技術

有機電界発光素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

15

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは二層型の積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機電界発光素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送する蛍光体と正孔を輸送する有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10 V以下の電圧で1000 cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

20

特許文献1： 特開平8-48656号公報

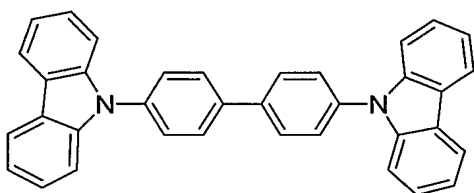
特許文献2： 特許第3194657号公報

25

近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論によれば、燐光を用いた場合には理論的には従来の蛍光の約4倍の効率が可能になり、顕著な発光効率の増大が

期待されるからである。

蛍光体は単独で発光層として用いることもできるが、燐光蛍光体は濃度消光を起こすために、一般的にホスト化合物と称される、電荷輸送性の化合物にドーピングさせることによって担持される。このホスト化合物として、下記式で表される4,4'-ジ(N-カルbazolリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)



が広範に用いられていた(例えば、非特許文献1参照)。

非特許文献1: Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999)

しかし、DSC分析でガラス転移温度が観察されないなど、CBPは結晶性が強いため、薄膜状態における安定性に乏しいことが指摘されていた。そのため、有機電界発光素子の高輝度発光など、耐熱性が必要とされる場面において、満足できる素子特性が得られていなかった。

15 有機電界発光素子の素子特性を改善させるために、ホスト化合物としての特性に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

## 発明の開示

### 20 <発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、ホスト化合物としての特性に優れ、薄膜状態での安定性が高い化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、該化合物を用いて、高輝度、高効率で高耐久性

の有機電界発光素子を提供することにある。

本発明に適した化合物の物理的な特性としては、(1) 薄膜状態が安定であること、(2) 適切なHOMO、LUMO準位を有すること、(3) 5 燐光発光体より高いエネルギーの励起三重項準位を有することをあげることができる。また、本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1) 発光効率が高いこと、(2) 耐久性が優れていることをあげることができる。

＜課題を解決するための手段＞

そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために、種々のカルバゾール誘導体である新規な化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機電界発光素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の上記目的は、一般式(1)で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体、および、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子において、該化合物を少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機電界発光素子を提供することにより達成された。



(式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。)

一般式(1)中のArで表される、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基としては、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、

ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、  
アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、  
インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、  
ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾ  
5 チオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル  
基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾ  
フラニル基、ジベンゾチオフェニル基などが挙げられる。

一般式（１）中の $A_r$ で表される、置換もしくは無置換の芳香族炭化  
水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の  
10 縮合多環芳香族基の置換基としては、具体的には、フッ素原子、塩素原  
子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ  
基、置換アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、ナ  
フチル基、アラルキル基などが挙げられる。

一般式（１）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体  
15 の、置換基 $A$ の置換位置としてはフルオレン基の９位が好ましい。

また本発明では、一般式（１）で表されるフルオレン基を含有するカル  
バゾール誘導体は、好ましくは、有機電界発光素子の発光層の構成材  
料として用いられる。有機電界発光素子の蛍光体または燐光発光体のホ  
スト材料として用いることにより、素子の特性が向上するという作用を  
20 有するものである。

有機電界発光素子の耐久性を高めるためには、薄膜安定性の良い化合  
物を用いると良いとされている。薄膜安定性はアモルファス性の高い化  
合物ほど高く、アモルファス性の指標としてガラス転移点（ $T_g$ ）が用  
いられている（例えば、非特許文献４参照）。

25 非特許文献４： 「M&B E研究会」 Vol. 11 No. 1 3  
2頁～41頁 発行年：2000（社）応用物理学会発行

ガラス転移点（ $T_g$ ）は高いほど良いとされているが、本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は $150^{\circ}\text{C}$ を越えるガラス転移点を有し、アモルファス性が極めて高い。

さらに、本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、アモルファス性が高く薄膜状態が安定なばかりでなく、ホスト材料として好適なエネルギー準位を有している。このため、高輝度、高耐久性の有機電界発光素子を実現することができる。

#### <発明の効果>

本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、有機電界発光素子の発光層のホスト化合物、あるいは正孔輸送材料として有用であり、該化合物を用いて有機電界発光素子を作製することにより、高輝度、高耐久性の有機電界発光素子を得ることができ、従来の有機電界発光素子の性能を格段に改良することができる。

#### 15 図面の簡単な説明

第1図は実施例6の電界発光素子構成を示した図である。

第2図は実施例6と比較例1の電流密度／輝度特性を比較したグラフである。

第3図は実施例6と比較例1の電流密度／電流効率を比較したグラフである。

尚、図中の符号はそれぞれ以下のものを表す。

- 1 : ガラス基板
- 2 : 透明陽極
- 3 : 正孔輸送層
- 25 4 : 発光層
- 5 : 正孔阻止兼電子輸送層

6 : 電子注入層

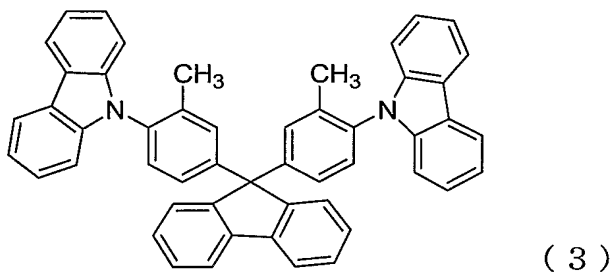
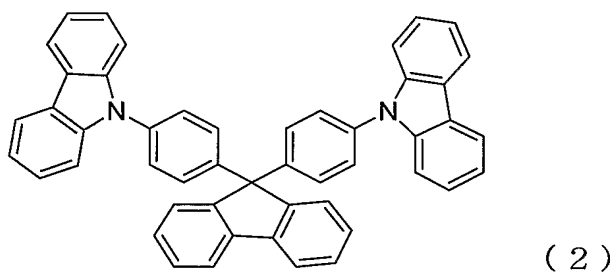
7 : 陰極

発明を実施するための最良の形態

5 本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、新規な化合物である。これらの化合物は、アリールアミンとアリールハライドをウルマン反応によって縮合することによって合成することができる。

一般式（１）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの

10 化合物に限定されるものではない。



15

本発明の化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行うことができる。

本発明の化合物の同定は、NMR分析および元素分析によって行なっ

た。物性値として、薄膜状態の安定性の指標となるガラス転移点 ( $T_g$ ) を測定した。ガラス転移点は、粉体を用いて、マックサイエンス製の示差走査熱量測定装置を用いて測定した。

また仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作成して、理  
5 研計器製の大気中光電子分光装置AC2を用いて測定した。仕事関数は正孔阻止能力の指標となるものである。

同様に、石英基板の上に100nmの薄膜を作製して、島津製作所製の紫外可視吸光分析装置UV3150型を用いて吸収スペクトルを作製し、長波端からバンドギャップを求めた。

10 本発明の有機電界発光素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるもの、または、陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層兼電子輸送層、電子注入層、陰極からなるものがあげられる。また、これらの多層構造においては、有機層を何層か兼用することや省略する  
15 ことが可能である。

本発明の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては銅フタロシアニンのほか、ナフタレンジアミン誘導体、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、ナフタレンアミン化合物などの材料や塗布型の材料を用いることができる。  
20 本発明の正孔輸送層としてはフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体のほか、ベンジジン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ( $\alpha$ -ナフチル)ベンジジン(以後、NP  
Dと略称する)、種々のトリフェニルアミン4量体などを用いることが  
25 できる。

本発明の発光層は、正孔注入・輸送性のホスト材料に、一般的にドー



パントと称される蛍光体、あるいは燐光発光体をドーピングすることによって作製される。本発明の有機電界発光素子においては、一般式（１）で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を発光層のホスト材料として用いることが好ましい。

5      また、一般式（１）で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、単独で用いることもできるが、ＣＢＰなどと共蒸着などで成膜して混合状態で用いることができる。この場合、共蒸着することによってＣＢＰの結晶化を生じにくくする効果も有している。

10      本発明の発光層のドーパントとしては、キナクリドン、クマリン６、ルブレンなどの蛍光体、あるいはフェニルピリジンのイリジウム錯体（ $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ ）などの緑色の燐光発光体、 $\text{FIrpic}$ 、 $\text{FIr6}$ などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp2Ir(acac)}$ などの赤色の燐光発光体などが挙げられる。

15      ドーピング材料は、特に燐光発光体においては濃度消光を起こすため、発光層全体に対して１～５０％の範囲で、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

20      本発明の正孔阻止層としては、バソクプロイン（以後、ＢＣＰと略称する）やオキサジアゾール誘導体、アルミニウム（ $\text{III}$ ）ビス（２－メチル－８－キノリナート）－４－フェニルフェノレート（以後、 $\text{BALq}$ と略称する）など、 $\text{HOMO}$ のエネルギー準位が低い化合物を用いることができる。

25      電子輸送層としては、オキサジアゾールの誘導体、トリアゾールの誘導体、キノリンのアルミ錯体であるトリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以後、 $\text{Alq}$ と略称する）や $\text{BALq}$ を用いることができる。本発明の電子注入層としては例えばフッ化リチウムがあるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができ

る。陰極としては、アルミニウムやマグネシウムと銀の合金のような仕事関数の低い電極材料を用いることができる。

### <実施例>

- 5      以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

- 10      (9, 9-ビス(4-カルバゾリルフェニル)フルオレン(以後、CDPFと略称する)(2)の合成)

- 窒素雰囲気下で9, 9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン8.9 g、カルバゾール5.5 g、炭酸カリウム4.8 g、銅粉0.5 g、ジフェニルエーテル8 mlを240℃に加熱して4時間反応させた。反応終了後、トルエン300 mlを加えて1時間攪拌した後、熱ろ過し、ろ液を濃縮乾固して粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフによって精製して、CDPFを3.7 g(収率38%)得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。1H-NMR分析の結果は以下の通りであった。8.121 ppm(4H)、7.872 ppm(2H)、  
15      7.602 ppm(2H)、7.543-7.493 ppm(8H)、7.470-7.406 ppm(4H)、7.434 ppm(4H)、7.383 ppm(4H)、7.263 ppm(4H)。
- 20

#### 実施例 2

- 25      (9, 9-ビス(4-カルバゾリル-3-メチルフェニル)フルオレン(以後、CDMPFと略称する)(3)の合成)

窒素雰囲気下で9, 9-ビス(4-ヨード-3-メチルフェニル)フルオレン4.6 g、カルバゾール2.8 g、炭酸カリウム2.5 g、銅粉0.2 g、n-ドデカン4 mlを220℃に加熱して6時間反応させた。反応終了後、トルエン200 mlを加えて1時間攪拌した後、熱ろ過し、ろ液を濃縮乾固して粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフによって精製して、CDMPFを1.7 g(収率38%)得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。1H-NMR分析の結果は以下の通りであった。8.130 ppm(4H)、7.868 ppm(2H)、7.625 ppm(2H)、7.443 ppm(2H)、7.389 ppm(4H)、7.362 ppm(2H)、7.344 ppm(4H)、7.285 ppm(4H)、7.233 ppm(2H)、7.060 ppm(4H)、1.883 ppm(6H)。また、13C-NMR分析の結果(ppm)は以下の通りであった。150.538、146.145、140.945、140.147、136.946、134.603、130.693、128.957、127.896、127.806、127.197、126.325、125.707、122.894、120.351、120.187、119.442、109.422、65.218。

また、元素分析の結果は以下の通りであった。

理論値(炭素90.5%、水素5.4%、窒素4.1%)  
実測値(炭素90.2%、水素5.5%、窒素4.0%)

### 実施例3

CDPF(2)、CDMPF(3)および比較としてCBPについて、示差走査熱量計DSC(マックサイエンス製)によって、ガラス転移点を測定した。測定結果は以下の通りであり、本発明の化合物が高いガラ

ス転移点を有することが確認された。

C D P F	ガラス転移点	: 1 8 5 °C
C D M P F	ガラス転移点	: 1 6 4 °C
C B P	ガラス転移点	: 観察されない

5

#### 実施例 4

C D P F (2)、C D M P F (3) および比較として C B P について、I T O 基板上に 1 0 0 n m の薄膜を作製して、大気中光電子分光装置 A C 2 (理研計器製) を用いて仕事関数を測定した。測定結果は以下の通りであった。

10

C D P F	仕事関数	: 5 . 9 9 e V
C D M P F	仕事関数	: 6 . 0 3 e V
C B P	仕事関数	: 6 . 0 0 e V

15

以上の結果から、本発明の化合物は正孔の輸送に好適なエネルギー準位を有していることがわかる。

#### 実施例 5

C D P F (2)、C D M P F (3) および比較として C B P について、石英基板上に 1 0 0 n m の薄膜を作製して、紫外可視吸光分析装置 U V 3 1 5 0 (島津製) を用いて吸光スペクトルを測定し、吸収スペクトルの短波端からバンドギャップ値を算出した。バンドギャップ値は以下の通りであった。

20

C D P F	ギャップ値	: 3 . 5 0 e V
C D M P F	ギャップ値	: 3 . 5 5 e V
C B P	ギャップ値	: 3 . 4 4 e V

25

以上の結果から、本発明の化合物は、C B P と比較して広いギャップ

値を有しており、ドーパントのホスト化合物として適性であるといえる。

#### 実施例 6

有機電界発光素子は、第 1 図に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽  
5 極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層 3、  
発光層 4、正孔阻止層兼電子輸送層 5、電子注入層 6、陰極（アルミニウム電極）7 の順に蒸着して作製した。

膜厚 150 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒洗浄後に、  
UV-オゾン処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付  
10 け 0.001 Pa 以下まで減圧した。続いて、正孔輸送層 3 として、TPD を蒸着速度 0.6 Å/s で約 30 nm 形成した。

次に、発光層 4 として二元同時蒸着法によって、ホスト材料である CDPF (2) を蒸着速度 2 Å/s で、ドーパントである Firpic を蒸着速度 0.1 Å/s で蒸着し、ドーパントが 5 重量% 含有された発光  
15 層 4 を約 40 nm 形成した。この発光層 4 の上に、正孔阻止層兼電子輸送層 5 として BA1q を蒸着速度 0.6 Å/s で約 30 nm 形成した。  
ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。

陰極蒸着用のマスクを挿入して、正孔阻止兼電子輸送層 5 の上にフッ化リチウムを蒸着速度 0.1 Å/s で約 0.5 nm 蒸着して電子注入層  
20 6 を形成した。最後にアルミニウムを 200 nm 蒸着して陰極 7 を形成した。

このように形成された本発明の有機電界発光素子の特性を大気中、常温で 300 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を負荷した場合の発光輝度、発光輝度/電圧で定義される発光効率で評価した。また、有機電界発光素子の  
25 耐久性の指標値として、電流密度負荷を増大させたときの破過前の最大輝度を測定した。

作製した有機電界発光素子に  $300 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $30500 \text{ cd/m}^2$  という高輝度で安定した青色発光が得られた。この輝度での発光効率は  $10.3 \text{ cd/A}$  と高効率であった。さらに負荷を増大させると最大輝度  $35500 \text{ cd/m}^2$  を示して素子は劣化した。

#### 比較例 1

比較のために、発光層 4 のホスト材料を CDPF (2) のかわりに CBP を使用して、その特性を調べた。実施例 6 と同様にして素子を作製した。

CBP を用いた有機電界発光素子に  $300 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度を負荷すると、 $17300 \text{ cd/m}^2$  の青色発光が得られた。この輝度での発光効率は  $5.8 \text{ cd/A}$  であった。さらに負荷を増大させると最大輝度  $19200 \text{ cd/m}^2$  を示して素子は劣化した。

以上の結果から本発明の有機電界発光素子の発光効率と耐久性が、従来の有機電界発光素子よりも優れていることが明白である。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

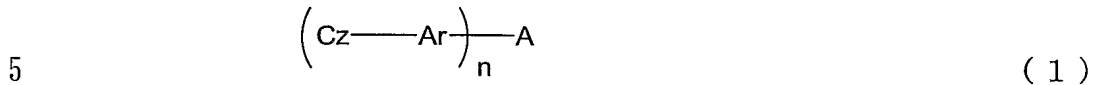
本出願は、2004年3月26日出願の日本特許出願（特願2004-091550）、2004年3月26日出願の日本特許出願（特願2004-092362）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用の可能性

本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体はアモルファス性が高く、薄膜状態が安定であるため、有機電界発光素子用の化合物として優れている。また、該化合物を用いて有機電界発光素子を作製することにより、従来の有機電界発光素子の発光効率と耐久性を格段に改良  
5 することができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開も可能となった。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式（1）で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体。



（式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。）

10 2. 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子において、下記一般式（1）で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を、少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機電界発光素子。



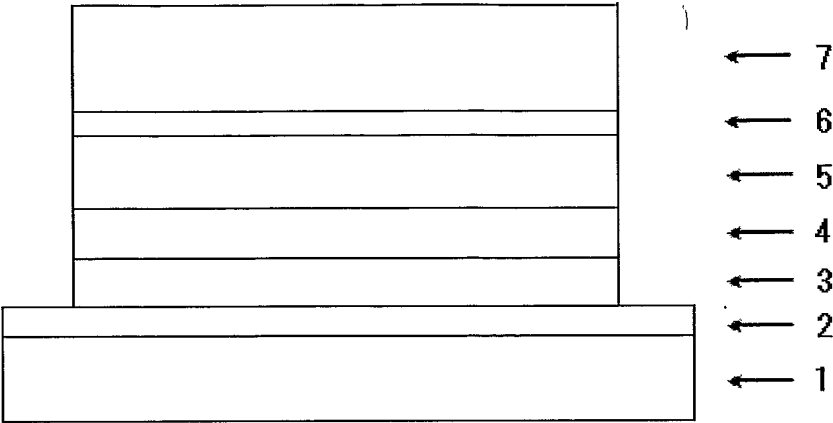
15 （式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。）

20 3. 上記一般式（1）で表される、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を発光層に含有する、請求項2記載の有機電界発光素子。

4. 素子からの発光が主として燐光である、請求項2または3記載の有機電界発光素子。

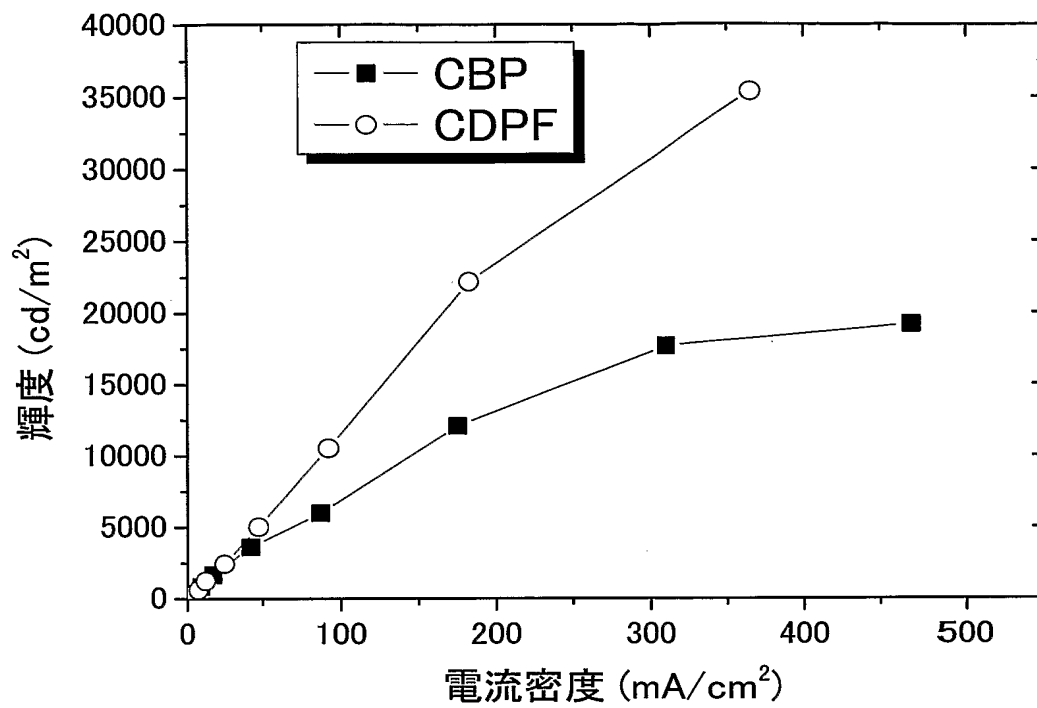


第 1 図



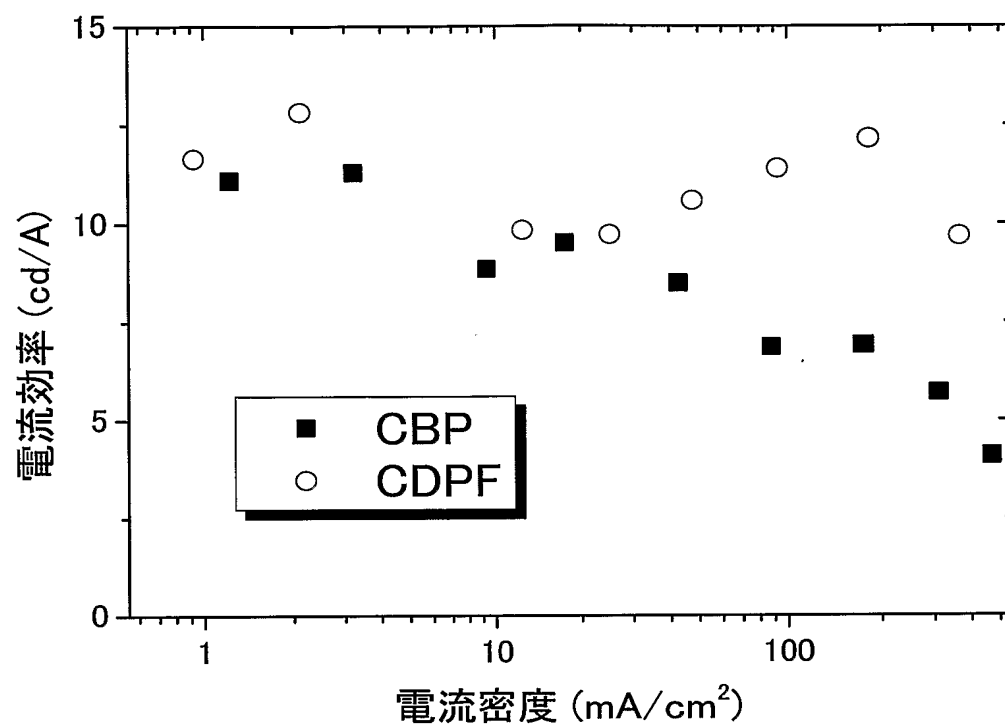
2/3

第2図



3/3

第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006417

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/82-88, C09K11/06, H05B33/12-28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP 2004-91350 A (Canon Inc.), 25 March, 2004 (25.03.04), & WO 2004/020387 A1	1-4
X, Y	JP 2004-83483 A (Canon Inc.), 18 March, 2004 (18.03.04), & WO 2004/020373 A1	1-4
X, Y	JP 2003-128651 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), (Family: none)	1-4
X, Y	JP 2001-39933 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 February, 2001 (13.02.01), (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May, 2005 (27.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	JP 2000-327639 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 November, 2000 (28.11.00), (Family: none)	1-4
E,X	JP 2005-104971 A (Seika Daigaku), 21 April, 2005 (21.04.05)	1-4
E,X	JP 2005-85599 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 March, 2005 (31.03.05)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/86, C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/82-88, C09K11/06, H05B33/12-28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X、Y	JP 2004-91350 A (キャノン株式会社) 2004. 03. 25 & WO 2004/020387 A1	1 ~ 4
X、Y	JP 2004-83483 A (キャノン株式会社) 2004. 03. 18 & WO 2004/020373 A1	1 ~ 4
X、Y	JP 2003-128651 A (三井化学株式会社) 2003. 05. 08 (ファミリーなし)	1 ~ 4
X、Y	JP 2001-39933 A (三井化学株式会社) 2001. 02. 13 (ファミリーなし)	1 ~ 4
X、Y	JP 2000-327639 A (三井化学株式会社) 2000. 11. 28 (ファミリーなし)	1 ~ 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4C

8829

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2005-104971 A (清華大学) 2005. 04. 21	1 ～ 4
E X	JP 2005-85599 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 03. 31	1 ～ 4